

DOCKET NO.: 279036US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Naohiko UCHIUMI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/04728

INTERNATIONAL FILING DATE: March 31, 2004

FOR: ETHYLENE-VINYL ALCOHOL BASED COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2003-096815	31 March 2003
Japan	2003-096816	31 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/04728. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

PCT/JP 2004/004728

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 6 8 1 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 6 8 1 5]

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

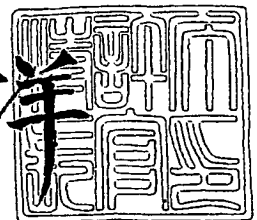
出 願 人 株式会社クラレ
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 2 8 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02264AP00

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/28

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 内海 直彦

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 涌井 孝

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の化学式1で表されるエチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の繰り返し単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体において、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の合計単位数 (II+III) に対する、ビニルエステル単位数 (III) の比率 (III / (II+III)) で表される残存アセチル基量が、0.20モル%以下であり、且つ、1,2-グライコール量 (A) が、 $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ (Eは、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II)、およびビニルエステル単位 (III) の合計量 (I+II+III) に対する、エチレン単位 (I) の比率 (I / (I+II+III)) で表されるエチレン含量) の関係を満たすエチレンービニルアルコール共重合体。

【請求項2】 エチレン含量が20～60モル%の範囲であることを特徴とする請求項1記載のエチレンービニルアルコール共重合体

【請求項3】 請求項1または2記載のエチレンービニルアルコール共重合体にアルカリ金属塩を該金属に換算して10～1000ppm含有することを特徴とする、エチレンービニルアルコール共重合体よりなる樹脂組成物

【請求項4】 エチレンとビニルエステル類とを共重合させてエチレンービニルエステル共重合体とし、前記共重合体をけん化してエチレンービニルアルコール系共重合体を得るエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法において、共重合を重合温度を-20～50℃、重合率を上記したビニルエステル類に対して3～90%としてエチレンービニルエステル共重合体を得ることを特徴とする、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の繰り返し単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体において、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の合計単位数 (II+III) に対する、ビニルエステル単位数 (III) の比率 (III / (II+III)) で表される残存アセチル基量が、0.20モル%以下であり、且つ、

1, 2-グライコール量 (A) が、 $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ (Eは、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II)、およびビニルエステル単位 (III) の合計量 (I + II + III) に対する、エチレン単位 (I) の比率 (I) / (I + II + III) で表されるエチレン含量) の関係を満たすエチレン-ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、溶融成形時のロングラン性に優れたエチレン-ビニルアルコール系共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン-ビニルアルコール系共重合体 (以下EVOHと略することがある) は、ガスバリア性、耐油性、非帯電性、機械強度に優れた有用な熱可塑性樹脂として、フィルム、シート、容器など各種包装材料として広く用いられている。EVOHを各種の成形品に加工する方法は様々ではあるが、押出成形、または射出成形の様にEVOHを溶融して成形することが多い。しかしながら、通常EVOHを溶融して成形するときには、成形温度を200℃以上にしなければならないので、熱劣化を起こしやすく、製品にフィッシュアイやブツが生じ、品質を低下させる原因になることがあった。

【0003】

上記したEVOHのロングラン性を改善するために有機カルボン酸、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、リン酸塩等を添加剤として添加する方法は公知である (例えば、特許文献1、特許文献2 参照)。しかし、これらの方法は、対処療法的な方法であり、本質的な解決には至っておらず、またその改善効果も不十分であった。一方、EVOHのガスバリア性を改善するためにEVOH中の1, 2-グリコール量を規定する技術が公知である (例えば、特許文献3 参照) しかし、熱安定性や成型加工特性、製品の物性の低下を引き起こすため、本質的な解決に至っておらず、またその改善効果も不十分であった。従って従来のEVO

Hにおいては、物性を低下させることなく、高温での熱処理・成形加工時のフィッシュアイやブツの発生による品質低下を抑制することは、長らく未解決の課題とされてきた。

【0004】

【特許文献1】

国際公開 99/05213号公報

【特許文献2】

特開 2000-164059号公報

【特許文献3】

特開平 2-258809号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのようなEVOHの課題である熱安定性を抜本的に改良し、熱処理・成形加工の際に、フィッシュアイやブツを生じない、溶融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール共重合体、それよりなる樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するため、その発生メカニズムを鋭意検討した結果、かかる課題はEVOH分子鎖中に少量含まれる異種構造、特に残存アセチル基量と1,2-グライコール量が本質的に関わることを見出した。本明細書で定める範囲に残存アセチル基量と1,2-グライコール量を設定することにより、前記課題は著しく改善されることを認めた。

【0007】

即ち、本発明の目的は、上記の化学式1に示した(II+III)のモノマーくり返し単位構造に対して、残存アセチル基(III)量の比率($\text{III} / (\text{II} + \text{III})$)が0.20モル%以下であり、且つ1,2-グライコール量(A)が、 $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ を満たすような(Eはエチレン含量)範囲に設定することにより達成される。

【0008】

また、上記の化学式1において、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II)、及びビニルエステル単位 (III) の合計量 (I+II+III) に対する、エチレン単位 (I) の比率 $(I) / (I+II+III)$ で表されるエチレン含量が20～60モル%の範囲であることを特徴とするエチレンービニルアルコール系共重合体であることが好適である。

【0009】

本発明の他の実施態様は、上記したEVOHにアルカリ金属塩を該金属に換算して10～1000ppm含有する樹脂組成物である。また、このときホウ素化合物量が0.001～1wt%、リン酸根を1～200ppmの範囲であることが好適である。

【0010】

本発明の他の実施態様は、エチレンとビニルエステル類とを共重合させてエチレンービニルエステル共重合体とし、前記共重合体をケン化してエチレンービニルアルコール系共重合体を得るエチレンービニルアルコール系共重合体の製造方法において、共重合する際に重合温度 $-20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、重合率を上記したビニルエステル類に対して3～90%としてエチレンービニルエステル共重合体を得ることを特徴とする上記したEVOHの製造方法である。

【0011】

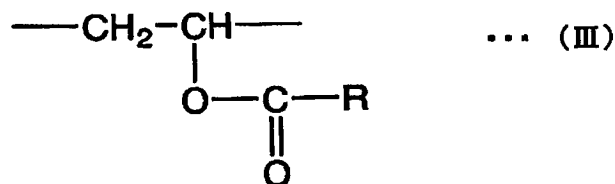
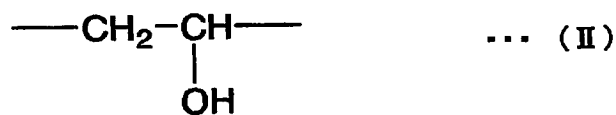
【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい形態について説明する。本発明で用いられるEVOHは、下記の化学式1で表されるエチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の繰り返し単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体において、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の合計単位数 (II+III) に対する、ビニルエステル単位数 (III) の比率 $(III) / (II+III)$ で表される残存アセチル基量が、0.20モル%以下であり、且つ、1,2-グライコール量 (A) が、 $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ (Eは、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II)、およびビニルエステル単位 (III) の合計量 (I+II+III) に対する、エチレン単位 (

I) の比率 (I) / (I + II + III) で表されるエチレン含量) の関係を満たすエチレンービニルアルコール共重合体であることを特徴とする。本発明で用いられる EVOH としては、エチレンービニルエステル共重合体をけん化して得られるものが好ましく、中でもエチレンー酢酸ビニル共重合体をけん化して得られるものが特に好ましい。ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、エチレン含有量は好適には、20～60モル%である。エチレン含有量が20モル%未満の場合には、溶融成形性が悪くなる虞があり、エチレン含有量が60モル%を超えるとガスバリア性が不十分となる虞がある。エチレン含有量の下限値は、より好適には22モル%以上、さらに好適には24モル%以上である。一方、エチレン含有量の上限値は、より好適には55モル%以下、さらに好適には50モル%以下である。

【0012】

【化1】



(Rは直鎖状または分岐鎖を有するアルキル基を表す。)

【0013】

また、ビニルエステル構造単位の残存アセチル基量 (II+IIIの合計量に対するIIIの割合) は、好ましくは、10%以下である。ガスバリア性、およびロングラン性に優れた成形物を得るという観点からは、より好ましくは2モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下であり、特に好ましくは0.2モル%以下である。残存アセチル基量が10%を超える量存在すると、バリア性、ロングラン性

が悪くなる虞がある。特に溶融安定性に優れたロングラン性の良好なEVOH組成物を製造するには、EVOHの残存アセチル基量が0.2モル%以下であることがより好ましく、0.1モル%以下であることがさらに好ましく、0.05モル%以下であることが特に好ましい。

【0014】

以下にEVOHの製造方法を具体的に説明する。エチレンと酢酸ビニルの重合は溶液重合に限るものではなく、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、バルク重合のいずれであってもよく、また、連続式、回分式のいずれであってもよく、溶液重合の場合の重合条件は次の通りである。

溶媒：アルコール類が好ましいが、その他エチレン、酢酸ビニル及びエチレン-酢酸ビニル共重合体を溶解し得る有機溶剤（ジメチルスルホキシドなど）を用いることができる。アルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等を用いることができ、特にメチルアルコールが好ましい。

触媒：2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス-（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2-アゾビス-（4-メチル-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2-アゾビス-（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2-アゾビス-（2-シクロプロピルプロピオニトリル）等のアゾ系開始剤、およびイソブチリルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエイト、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過氧化物系開始剤等を用いることができる。

温度：-20～80℃、好ましくは-20℃～50℃、より好ましくは0℃～45℃

重合条件により該共重合体の1, 2-グリコール量を本発明の規定する範囲とするには、重合率にも依存するため必ずしも限定されないが、重合温度として50℃未満の条件であることが好ましく使用され、さらに好ましくは、45℃以下である。重合温度の下限は、使用する触媒の活性によって影響され、得られる該共

重合体のロングラン性の観点からは、特に限定されないが、一般に該共重合体の生産性の観点から、0℃以上が好ましい。

時間（連続式の場合は平均滞留時間）：2～15時間、好ましくは3～11時間

重合率：仕込みビニルエステルに対して3～90%、生産性の観点からは好ましくは30～80%である

重合後の溶液中の樹脂分：5～85%、好ましくは20～70%

共重合体中のエチレン含有率：好ましくは20～60モル%、さらに好適には22～55モル%、最適には24～50モル%

【0015】

なお、エチレンと酢酸ビニル以外にこれらと共重合し得る単量体、例えば、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン等の α -オレフィン；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸またはその無水物、塩、あるいは、モノまたはジアルキルエステル等；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸またはその塩；アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を少量共存させることも可能である。

【0016】

また、EVOHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0017】

所定時間の重合後、所定の重合率に達した後、必要に応じて重合禁止剤を添加し、未反応のエチレンガスを蒸発除去した後、未反応酢酸ビニルを追い出す。エチレンを蒸発除去したエチレン-酢酸ビニル共重合体溶液から未反応の酢酸ビニル

を追い出す方法としては、例えば、ラシヒリングを充填した塔の上部から該共重合体溶液を一定速度で連続的に供給し、塔下部よりメタノール等の有機溶剤蒸気を吹き込み塔頂部よりメタノール等の有機溶剤と未反応酢酸ビニルの混合蒸気を留出させ、塔低部より未反応酢酸ビニルを除去した該共重合体溶液を取り出す方法などが採用される。

【0018】

未反応酢酸ビニルを除去したエチレンービニルエステル共重合体溶液にアルカリ触媒を添加し、該共重合体中の酢酸ビニル部分をケン化する。ケン化方法は、連続式、回分式いずれも可能である。アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アルカリ金属アルコラートなどが用いられる。また、ケン化に用いる溶媒としては、メタノールが好ましい。例えば、ケン化条件は次の通りである。

該共重合体溶液濃度；10～50%

反応温度；30～150℃

触媒使用量；0.005～0.6等量（酢酸ビニル成分あたり）。

時間（連続式の場合、平均滞留時間）；10分～6時間

【0019】

一般に、連続式でケン化する場合には、ケン化により生成する酢酸メチルをより効率的に除去できるので、回分式の場合に比べて少ない触媒量で高いケン化度の樹脂が得られる。また、連続式の場合にはケン化により生成するEVOHの析出を防ぐため、より高い温度でケン化する必要がある。したがって、連続式では下記の範囲の反応温度および触媒量とすることが好ましい。

反応温度；70～150℃

触媒使用量；0.005～0.4等量（酢酸ビニル成分あたり）

【0020】

前述のように、特に熔融安定性に優れたロングラン性の良好なEVOH組成物を製造する場合には、EVOHの残存アセチル基量が0.2モル%以下であることが好ましく、0.1モル%以下であることがより好ましく、0.05モル%以下であることが特に好ましいが、このようなEVOHを得るためにはケン化条件

をさらに以下のように調整することが好ましい。

【0021】

残存アセチル基量 0.1 モル% 以下の高いケン化度の EVOH を得る方法としては、連続式が好ましい。連続式で高いケン化度を得る方法としては、例えば、ケン化反応塔の複数箇所から触媒を添加する方法、触媒使用量を多くする方法、ケン化反応塔の下部から吹き込むメタノールの量を多くする方法などが挙げられる。また、回分式で残存アセチル基量 0.1 モル% 以下の高いケン化度の EVOH を得る方法としては、例えば、触媒を複数回に分けて添加する方法、触媒使用量を多くする方法、ケン化反応槽にメタノール蒸気あるいは窒素ガスを吹き込む量を多くする方法などが挙げられる。

【0022】

得られたケン化後の EVOH のアルコール溶液から、EVOH ペレットを製造する方法は特に限定されない。好適には、EVOH のアルコール溶液を、凝固浴中にストランド状に析出させた後、該ストランドを切断することにより含水ペレットが得られる。析出に際しては、アルコール溶液を濃縮することによってケン化時よりも EVOH 濃度を上昇させておいても良いし、メタノールの一部又は全部を水で置換して、EVOH の水／アルコールの混合溶液又は EVOH の含水組成物としておいても良い。これを水中、あるいはアルコールを少量含むアルコール水溶液中に押出してストランド状に析出させてから切断することで含水ペレットが得られる。また、ストランド状に析出させずに、流動状態のままで切断し、水中で凝固させてペレットを製造することもできる。

【0023】

以上のようにして得られる含水ペレットは多孔質であり、ケン化触媒残渣または還元剤残渣を水洗除去しやすく、その後の添加剤の添加や、乾燥操作も容易である。このような含水ペレットの含水率は 10～80 重量% であることが、上記操作上の利点が大きく好適である。含水率はより好適には 20 重量% 以上であり、さらに好適には 30 重量% 以上である。また、より好適には 70 重量% 以下であり、さらに好適には 60 重量% 以下である。

【0024】

こうして得られた含水ペレットは、通常ケン化触媒残渣であるアルカリ金属塩、例えば酢酸ナトリウムを含んでおり、そのために着色などの問題が生じるため、洗浄して除去することが好ましい。通常、洗浄前の含水ペレットのアルカリ金属塩含有量はアルカリ金属換算で $100 \sim 10000 \mu\text{mol/g}$ (EVOH重量当り) 程度である。洗浄方法は特に限定されないが、水で洗浄する方法が好適である。このとき洗浄液として使用する水は、アルカリ金属イオンを効率的に除去するために、酢酸などの酸の水溶液であってもよい。また、水による洗浄と酸による洗浄を併用して、効率的にケン化触媒残渣の含有量を減少させることも好ましい。

【0025】

洗浄後の含水ペレットのアルカリ金属含有量をアルカリ金属換算で $0 \sim 50 \mu\text{mol/g}$ (EVOH重量当り) まで減少させることが好適である。アルカリ金属含有量の上限は、より好ましくは $40 \mu\text{mol/g}$ であり、さらに好ましくは $30 \mu\text{mol/g}$ であり、特に好ましくは $20 \mu\text{mol/g}$ である。ケン化触媒残渣は、通常、酢酸のアルカリ金属塩の形で含まれているから、洗浄後の含水ペレットのアルカリ金属含有量を十分に低減させておくことによって、カルボン酸根の含有量を低減したEVOH組成物が得られやすくなる。

【0026】

含水ペレットを洗浄する方法は特に限定されるものではなく、回分式処理容器又は連続式処理容器のいずれも使用可能である。中でも、塔式容器内で連続的にペレットを供給して処理する方法が、生産性の観点から好適である。

【0027】

本発明で得られるエチレンービニルアルコール共重合体には、成形品の熱安定性、ロングラン性、色相、接着性等を改善する目的で、各種の添加剤を使用することが好ましい。各種の添加剤としては、アルカリ金属塩 (A)、ホウ素化合物 (B)、カルボン酸またはその塩 (C)、リン系化合物 (D)、アルカリ土類金属塩 (E)、炭酸ガス等の中から、目的に応じて必要量を添加する事ができる。

【0028】

添加剤を該共重合体に添加する方法としては、EVOHに直接上記添加剤を添

加する方法、EVOHに上記添加剤を噴霧する方法、押出機等で上記添加剤とEVOHを混練して含有せしめる方法、EVOHの溶液に上記添加剤を添加して含有せしめる方法、又はEVOHを不均一系にて、上記添加剤を含む溶液で処理して含浸せしめる方法等を例示することができる。これらの中でも添加剤の水溶液と該共重合体を接触させる方法が好ましく用いることができるが、これに限定されるものではない。

【0029】

前記水溶液が、アルカリ金属塩(A)を含有することが、層間接着性及びロングラン性を確保する点から好ましい。アルカリ金属塩(A)の含有量の好適な範囲は含水ペレットの含水率の影響を受けるが、一般に0.05~40mmol/Lであることが好ましい。前記水溶液のアルカリ金属塩(A)の含有量のより好適な下限は0.1mmol/Lである。また、より好適な上限は20mmol/Lである。本発明のEVOHからなる樹脂組成物中に含まれるアルカリ金属含量(金属元素換算値)は、10~1000ppmであることが、多層製膜時の他樹脂との接着性の観点から好ましい。

【0030】

アルカリ金属塩(A)のカチオン種は特に限定されない。リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩及びセシウム塩から選択されるが、ナトリウム塩及びカリウム塩が好適であり、カリウム塩が特に好適である。カリウム塩を使用することで、層間接着性及びロングラン性がともに優れたEVOH樹脂組成物が得られる。

【0031】

アルカリ金属塩(A)のアニオン種も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができるが、中でも、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。また、下記に示すように、ホウ酸塩として添加することも好ましい。特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、カルボン酸塩を使用しないほうが好ましい。

【0032】

また、前記水溶液がホウ素化合物 (B) を含有することが、溶融成形時のロングラン性ダイリップ部の目やに発生を改善できる点から好ましい。また、ホウ素化合物の添加量によって、得られる樹脂組成物の MI を制御することが可能である。ホウ素化合物を該樹脂組成物中に添加する場合には、当該水溶液中のホウ素化合物 (B) の濃度がホウ素元素換算で $0.1 \sim 50 \text{ mmol/L}$ であることが、適当な量のホウ素化合物 (B) を乾燥樹脂組成物ペレット中に含有させることができて好適である。ホウ素化合物 (B) の濃度は、目標とする該共重合体の MI 値により影響されるが、一般的にはホウ素化合物 (B) の下限値は、より好適には 0.5 mmol/L 以上であり、さらに好適には 1 mmol/L 以上である。またその上限値は、より好適には 40 mmol/L 以下であり、さらに好適には 30 mmol/L 以下である。 50 mmol/L を超えると、EVOH樹脂組成物がゲル化しやすく、成形品の外観が悪化する虞がある。

【0033】

前記水溶液の調製に用いられるホウ素化合物 (B) としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられるが、これらに限定されない。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸（以下、単にホウ酸と表示する場合がある）が好ましい。

【0034】

カルボン酸またはその塩 (C) としては、特に限定されないが、好ましいカルボン酸類としては、酢酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸等のアルキルカルボン酸が上げられ、その塩としては、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等が上げられる。なかでも酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムがより好ましく使用される。

【0035】

また、特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、前記水溶液は、カルボン酸又はその塩 (C) を含有しないことが望ましい。ただし、このこ

とはEVOH樹脂中に残存しているカルボン酸又はその塩(C)が前記水溶液中に溶け出して、その結果含まれるようになることを排除するものではない。また、本発明の効果を阻害しない範囲でカルボン酸又はその塩(C)を含有することを排除するものでもない。

【0036】

溶融成形時のロングラン性、耐着色性、特に高温成形時の耐着色性、及び層間接着性のバランスを取るためには、前記水溶液がリン酸化合物(D)を含有することが好ましい。適当な量のリン酸化合物(D)を含有することで、得られるEVOH樹脂組成物を溶融成形した際の成形物の着色及びゲル・ブツの発生を抑制することが可能である。リン酸化合物(D)を添加する場合の、水溶液中のリン酸化合物(D)の濃度の上限値は、リン酸根換算で好適には10mmol/Lであり、より好適には5mmol/Lであり、さらに好適には、2mmol/Lである。一方、リン酸化合物(D)を添加する場合の、水溶液中のリン酸化合物(D)の濃度の下限値は、リン酸根換算で好適には0.01mmol/Lであり、より好適には0.05mmol/Lであり、さらに好適には、0.1mmol/Lである。

【0037】

当該水溶液の調製に用いられるリン酸化合物(D)としては、リン酸、亜リン酸などの各種の酸やその塩などが例示される。リン酸塩としては第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩であることが好ましい。中でもリン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムの形でリン酸化合物(D)を添加することが好ましい。

【0038】

前記水溶液は、アルカリ土類金属塩(E)を含有していても良いが、アルカリ土類金属塩は難溶性の炭酸塩を形成しやすいため、大量に添加するのは適当ではない。用途によっては、適当な量を添加することで、得られるEVOH樹脂組成物を溶融成形した際のロングラン性を改善することが可能な場合がある。アルカリ土類金属塩(E)の添加は任意であるが、添加する場合の当該水溶液中のアル

カリ土類金属塩（E）の濃度はアルカリ土類金属換算で0～10 mmol/Lの範囲であり、アルカリ土類金属塩（E）を乾燥樹脂組成物ペレット中に含有させることができ好適である。またその上限値は、より好適には5 mmol/L以下であり、さらに好適には3 mmol/L以下である。

【0039】

アルカリ土類金属塩（E）のカチオン種は特に限定されない。マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ストロンチウム塩などが挙げられるが、マグネシウム塩とカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩（E）のアニオン種も特に限定されない。炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、水酸化物、カルボン酸塩等として添加することができ、中でも、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸水素塩及び水酸化物として添加することが好ましい。通常上記のアルカリ土類金属塩は水に難溶性のものが多く、炭酸の存在により溶解度が大きくなる。ただし、特に優れたロングラン性、熱安定性が要求される場合には、カルボン酸塩ではないほうが良い。

【0040】

前記水溶液の含有する炭酸ガスの量は特に限定されるものではなく、適宜調整されるものであるが、空气中に存在する炭酸ガスが自然に溶解するような程度の量よりも多い量を溶解させる必要がある。水溶液中の炭酸ガスの濃度（遊離の二酸化炭素と炭酸の合計）は、好適には0.5 mmol/L以上で、より好適には2 mmol/L以上、さらに好ましくは10 mmol/L以上の範囲である。また、炭酸ガスの溶解度を上げるために、1.5～10気圧程度の加圧条件下で処理を行っても良い。連続式処理容器、特に塔式容器を使用して、連続的にペレットを供給して処理する方法を採用する場合、水溶液中の炭酸ガス濃度が高すぎる場合には、EVOHペレットの周囲に気泡が発生し、樹脂の沈降性に悪影響を及ぼす場合がある。したがって、このような連続式処理工程が適用される場合には、水溶液中の炭酸ガス濃度が飽和炭酸ガス濃度よりも低いほうが好ましい場合がある。この場合の炭酸ガス濃度は、飽和炭酸ガス濃度未満の値に設定され、好適には飽和炭酸ガス濃度の0.95倍以下、より好適には飽和炭酸ガスの0.9倍以下に設定される。この濃度は、処理液の温度や圧力にも影響して決定される。一

方、回分式処理容器を使用する場合には、通常上記沈降性の問題は生じないが、必要に応じて炭酸ガス濃度の上限値を連続式処理容器と同様に設定することができる。

【0041】

前記添加剤及び炭酸ガスを含有する水溶液のpHは、3.5～7.0であることが好適である。一定量以上の炭酸ガスを含有することで、このような酸性の水溶液にすることができる。pHの値はより好適には3.8以上であり、さらに好適には4以上である。またpHの値はより好適には6.8以下であり、さらに好適には6.5以下であり、最適には6.0以下である。

【0042】

前記添加剤を含有する水溶液の調整方法は特に限定されない。炭酸ガスを使用する場合、予め炭酸ガスを溶解させた水溶液の中に、上記添加剤から選択される少なくとも1種の添加剤を添加しても良い。逆に、上記添加剤から選択される少なくとも1種の添加剤を予め溶解させた水溶液の中に炭酸ガスを溶解させても良い。また、それぞれの水溶液を予め作成しておいて、それを混合しても構わない。

【0043】

前記水溶液にEVOH樹脂を接触させる方法は特に限定されるものではないが、EVOH樹脂を前記水溶液に浸漬する方法が望ましい。前記水溶液にEVOH樹脂を浸漬する際のEVOH樹脂の形状は、粉末、粒状、球状、円柱形ペレット状等の任意の形状であってよいが、例えば前述のようにして得られた含水EVOHペレットを前記水溶液に接触させることが好適である。含水状態にあるペレットを水溶液に浸漬することで、上記添加剤をEVOH樹脂ペレット中に効率良くかつ均一に含有させることができる。水溶液に浸漬する前の含水ペレットの含水率は、10～80重量%であることが好適である。含水率はより好適には20重量%以上であり、さらに好適には30重量%以上である。また、より好適には75重量%以下であり、さらに好適には70重量%以下である。

【0044】

EVOH樹脂に接触させる前記水溶液の温度は特に限定されるものではないが

、10～90℃であることが好ましい。10℃未満では、上記添加剤成分をEVOH樹脂ペレット中に均一に含有させるのに時間がかかる虞があり、90℃を超えると、炭酸ガスの飽和溶解度が低下し、十分な量の炭酸ガスを前記溶液中に含有させることが困難な場合があるとともに、ペレット同士が融着する虞もある。前記水溶液の温度は、より好適には20℃以上であり、さらに好適には30℃以上である。また、より好適には85℃以下であり、さらに好適には80℃以下である。70℃以上の高い温度で接触させる場合は炭酸の溶解度が少なくなるので、1.5～10気圧程度の加圧下で接触させることが好適である。

【0045】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる時間は、EVOH樹脂の形態によってその好適範囲が異なるが、1～10mm程度のペレットの場合には1時間以上であることが好ましく、2時間以上であることがより好ましい。

【0046】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる方法は特に限定されない。EVOH樹脂を予め水に接触させておいて、炭酸ガスや添加剤を後から水中に溶解させることもできるが、予めこれらを溶解させて調整した水溶液をEVOH樹脂と接触させる方法が、添加剤を均一に含有する安定した品質のEVOH樹脂組成物が得られて好ましい。

【0047】

EVOH樹脂を前記水溶液に接触させる方式は、バッチ方式、連続方式のいずれによる方式も採用可能である。連続方式においては、例えば塔型の容器の中でEVOH樹脂を徐々に下方に移動させながら、連続的に供給される水溶液と接触させる方法などが、好適なものとして挙げられる。

【0048】

また、複数の水溶液を調製して、複数回に分けて接触させても構わない。例えば、最初にアルカリ金属塩(A)又はホウ素化合物(B)のみを含有する水溶液と接触させておいてから、続いてアルカリ金属塩(A)又はホウ素化合物(B)に加えて炭酸ガスも含有する水溶液と接触させるような方法も採用できる。

【0049】

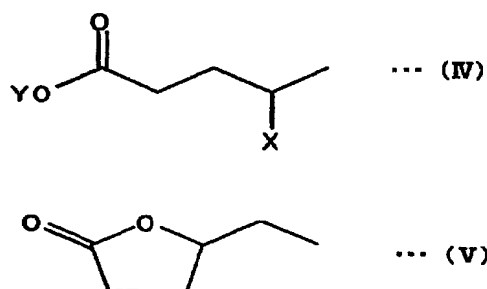
EV OH樹脂、好適にはEV OH樹脂ペレットは、前記水溶液に浸漬した後、脱液してから乾燥工程に供される。乾燥方法は特に限定されず、熱風乾燥機などを使用することができる。乾燥機は流動式乾燥機であっても静置式乾燥機であっても良く、これらを組み合わせて使用してもよい。この中でも、初めに流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好適である。乾燥温度は特に限定されないが、通常70～120℃程度の温度が採用され、乾燥が進むにつれて温度を上昇させることもできる。乾燥後の含水率は通常1重量%以下であり、好適には0.5重量%以下である。こうして得られた乾燥ペレットが、以後の成形工程に供される。

【0050】

また、このとき下記の化学式2に示したEV OHの重合体末端のカルボン酸 (IV) 及びラクトン環 (V) の合計量 (IV+V) が、上記の化学式1で示した (I+II+III) のくり返し単位の合計量に対して、0.12モル%以下であることが好適であり、0.10モル%以下であることが更に好適である。

【0051】

【化2】



(化学式2で示される構造単位において、Xは、水素原子、水酸基、もしくはエステル化された水酸基を表す。Yは、水素原子、アルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属を表す。)

【0052】

また、本発明で得られる該共重合体は、短鎖分岐量が0.20モル%以下であることが更に良い。好ましくは0.16モル%以下であることが好適であり、最も好ましくは0.13モル%以下であることがより最適である。短鎖分岐量が前記範囲を上回ると熱処理・成形加工の際にフィッシュアイやブツが生じ易い。

【0053】

本発明の規定する1, 2-グライコール量の範囲のEVOHを製造する場合には、エチレンと酢酸ビニルを共重合させる際に、例えば重合温度を50℃以下にするのが良い。好ましくは45℃以下で重合を行うのが良い。

【0054】

また、本発明のEVOHは、化学式1に示す(I+II+III)のモノマーくり返し単位構造に対して、エチレン含量(I)が20~60モル%、最も好ましくは22~55モル%の範囲から選択するのが良い。エチレン含有量が前記範囲を下回る場合には、熱処理・成形加工の際に、フィッシュアイやブツが生じ易い。エチレン含有量が前記範囲を上回る場合には、ガスバリア性が著しく低下する。

【0055】

本発明で得られたEVOHからなる樹脂組成物の好適なメルトフローレート(MFR)(190℃、2160g荷重下で測定;但し、融点が190℃付近あるいは190℃を越えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトフローレートを縦軸(対数)としてプロットし、190℃に外挿した値)は好適には0.1~200g/10min.である。MFRの下限はより好適には0.2g/10min.以上であり、さらに好適には0.5g/10min.以上であり、最適には1g/10min.以上である。また、MFRの上限はより好適に50g/10min.以下であり、さらに好適には30g/10min.以下であり、最適には15g/10min.以下である。該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となり、また該範囲よりも大きい場合には成形物の機械強度が不足して好ましくない。

【0056】

またEVOHの極限粘度は0.03~1.5dl/g、好ましくは0.05~1.0dl/g、更に好ましくは0.07~0.8dl/gの範囲から選択するのが良い。極限粘度が許容範囲を下回ると熔融成形性に劣り、熔融成形時の厚さ斑を生じやすくなり、極限粘度が前記範囲を上回ると成形物の外観を悪化させ易い。

。

【0057】

本発明で得られた共重合体に、重合度、エチレン含有量及びケン化度の異なる EVOH をブレンドし溶融成形することも可能である。また、他の各種可塑剤、滑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維などの補強剤などを適量添加することも可能である。好適にはペレットの形で溶融成形工程に供される。

【0058】

得られた本発明の樹脂組成物は溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維等、各種の成形物に成形される。なかでもフィルムは、長時間の成形を行う場合が多く、しかもロングラン成形において問題となりやすいゲルやブツが外観上の問題として顕在化しやすいことから、本発明の樹脂組成物を使用するのに適した用途である。

【0059】

これらの成形物は再使用の目的で粉砕し再度成形することも可能である。また、フィルム、シート、繊維等を一軸又は二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形等が可能である。溶融温度は該共重合体の融点等により異なるが 150～270℃程度が好ましい。

【0060】

本発明の樹脂組成物は、当該樹脂組成物のみの単層からなる成形物としても使用可能であるが、層間接着性に優れることから、当該樹脂組成物からなる少なくとも 1 層を含む多層構造体とすることが好適である。多層構造体の層構成としては、本発明の樹脂組成物を E、接着性樹脂を Ad、熱可塑性樹脂を T で表わすと、E/T、T/E/T、E/Ad/T、T/Ad/E/Ad/T 等が挙げられるが、これに限定されない。ここで示されたそれぞれの層は単層であってもよいし、場合によっては多層であってもよい。

【0061】

上記に示す多層構造体を製造する方法は特に限定されない。例えば、本発明の樹脂組成物からなる成形物（フィルム、シート等）上に熱可塑性樹脂を溶融押出

する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材上に該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、熱可塑性樹脂と EVOH からなる樹脂組成物を共押出又は共射出する方法、更には本発明の樹脂組成物より得られた成形物と他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物等の公知の接着剤を用いてラミネートする方法等が挙げられる。なかでも、共押出又は共射出する方法が好適である。

【0062】

本発明の組成物と熱可塑性樹脂との共押出成形の方法は特に限定されず、マルチマニホールド合流方式 T ダイ法、フィードブロック合流方式 T ダイ法、インフレーション法などが好適なものとして例示される。また、共射出成形の方法も特に限定されず、一般的な手法を用いることができる。

【0063】

本発明の樹脂組成物と積層するのに用いられる熱可塑性樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン共重合体（炭素数 4～20 の α -オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独又はその共重合体、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエステルエラストマー、ナイロン-6、ナイロン-6, 6 等のポリアミド樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリカーボネート、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどが挙げられる。上記の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。

【0064】

本発明の樹脂組成物と熱可塑性樹脂とを積層するに際し、接着性樹脂を使用する場合があり、この場合の接着性樹脂としてはカルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂が好ましい。ここでカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン系重合体にエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物を化学的（たとえ

ば付加反応、グラフト反応により) 結合させて得られるカルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体のことをいう。また、ここでオレフィン系重合体とはポリエチレン(低圧、中圧、高圧)、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン、オレフィンと該オレフィンとを共重合し得るモノマー(ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステルなど)との共重合体、たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体などを意味する。このうち直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニルの含有量5~55重量%)、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体(アクリル酸エチルエステルの含有量8~35重量%)が好適であり、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン-酢酸ビニル共重合体が特に好適である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物とはエチレン性不飽和モノカルボン酸、そのエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸、そのモノ又はジエステル、その無水物があげられ、このうちエチレン性不飽和ジカルボン酸無水物が好適である。具体的にはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステルなどが挙げられ、なかんずく、無水マレイン酸が好適である。

【0065】

エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加量又はグラフト量(変性度)はオレフィン系重合体に対し0.01~15重量%、好ましくは0.02~10重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物のオレフィン系重合体への付加反応、グラフト反応は、たとえば溶媒(キシレンなど)、触媒(過酸化物など)の存在下でラジカル重合法などにより得られる。このようにして得られたカルボン酸変性ポリオレフィンの190℃、2160g荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は0.2~30g/10分であることが好ましく、より好ましくは0.5~10g/10分である。これらの接着性樹脂は単独で用いてもよいし、また二種以上を混合して用いることもできる。

【0066】

このようにして得られた共押出多層構造体又は共射出多層構造体を二次加工することにより、各種成形品（フィルム、シート、チューブ、ボトルなど）を得ることができる。たとえば以下のようなものが挙げられる。

(1) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を一軸又は二軸方向に延伸し、必要に応じて熱処理することによる多層共延伸シート又はフィルム

(2) 多層構造体（シート又はフィルムなど）を圧延することによる多層圧延シート又はフィルム

(3) 多層構造体（シート又はフィルムなど）真空成形、圧空成形、真空圧空成形等、熱成形加工することによる多層トレーカップ状容器

(4) 多層構造体（パイプなど）からのストレッチブロー成形等によるボトル、カップ状容器

(5) 多層構造体（パリソンなど）からの二軸延伸ブロー成形等によるボトル状容器

【0067】

このような二次加工法には特に制限はなく、上記以外の公知の二次加工法も採用できる。このようにして得られた共押出多層構造体あるいは共射出多層構造体は層間接着性に優れ、外観が良好で臭気の発生が抑制されているから、各種食品容器の材料、例えば、包装用フィルム、深絞り容器、カップ状容器、ボトル等の材料として好適に用いられる。

【0068】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。特性値の測定方法及び評価方法は次の方法による。

【0069】

(1) EVOHの一次構造の定量 (NMR法)

測定条件

装置名 : 日本電子製 超伝導核磁気共鳴装置 Lambda 500

観測周波数 : 500 MHz (1H)、125.6 MHz (13C)

溶媒 : DMSO-D6、水/メタノール (4:6)

ポリマー濃度 : 4 wt % (H-NMR)、10 wt % (C-NMR)
測定温度 : 95℃ (H-NMR、C-NMR)、40℃ (H-NMR)
積算回数 : 600回 (H-NMR)、50000回 (C-NMR)
パルス繰り返し時間 : 4秒 (H-NMR)、3秒 (C-NMR)
サンプル回転速度 : 10～12 Hz

【0070】

解析方法

下記の方法でEVOHの一次構造（残存アセチル基量、1, 2-グリコール量、エチレン含量、重合体末端のカルボン酸及びラクトン環量、短鎖分岐量）を解析した。

【0071】

(1-1) 残存アセチル基量測定

残存アセチル基量はH-NMR測定（DMSO溶媒、40℃と95℃で測定）を用いて算出した（化学シフト値は溶媒のピーク2.5 ppmを基準とした）。図1, 2のチャートに示すように0.7～2.0 ppmのメチレン水素の積分値（ I_1 ）、（ I_3 ）を基準として、それぞれの積分値をもとめる。残存アセチル基量は図1の3.7～4.0 ppmのピークの積分値（ I_2 ）、図2の3.1～3.7 ppmのピークの積分値（ I_4 ）、1.9～2.1 ppmのピークの積分値（ I_6 ）を用いて、下記の数式1により残存アセチル基量の算出を行った。ここで積分値（ I_2 ）、（ I_4 ）はビニルアルコールのメチン水素由来のピークに関するものであり、積分値（ I_5 ）は残存アセチル基のメチル水素由来のピークに関するものである。

【0072】

【数1】

$$\text{残存アセチル基量 (モル\%)} = \frac{I_5/3I_3}{I_2/I_1 + (3I_4 + I_6)/3I_3} \times 100$$

【0073】

(1-2) 1, 2-グライコール量測定方法

1, 2-グライコール量はH-NMR測定 (DMSO溶媒、40℃と95℃で測定) を用いて算出した (化学シフト値は溶媒のピーク 2.5 ppm を基準とした)。図1, 2のチャートに示すように0.7~2.0 ppmのメチレン水素の積分値 (I_1), (I_3) を基準として、それぞれの積分値をもとめた。図2の3.1~3.2 ppmのピークの積分値 (I_5) を用いて、下記の数式2により1, 2-グライコール量の算出を行った。また下記の式にある E_t とはエチレン含量 E のことである。

【0074】

【数2】

$$1,2\text{-グライコール量 (モル\%)} = \frac{1200I_1I_5}{[3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3](100 + E_t)} \times 100$$

【0075】

(1-3) エチレン含量測定法

エチレン含量はH-NMR測定 (DMSO溶媒、40℃と95℃で測定) を用いて算出した (化学シフト値は溶媒のピーク 2.5 ppm を基準とした)。図1, 2のチャートに示すように0.7~1.8 ppmのメチレン水素の積分値 (I_1), (I_3) を基準として、それぞれの積分値をもとめた。図1, 2の積分値 (I_1), (I_2), (I_3), (I_4), (I_5), (I_6) を用いて、下記の数式3によりエチレン含量の算出を行った。

【0076】

【数3】

$$\text{エチレン含量 (モル\%)} = \frac{3I_1I_3 - 2I_1(3I_4 + I_6) - 6I_2I_3}{3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3} \times 100$$

【0077】

(1-4) 末端カルボン酸及びラクトン環量測定

重合体末端のカルボン酸及びラクトン環量である末端カルボン酸及びラクトン環

量はH-NMR測定(水/メタノール溶媒、80℃で測定)を用いて算出した(化学シフトはTMSのピーク0ppmを基準とした)。図3のチャートに示すように0.7~2.0ppmのメチレン水素の積分値(I_1)を基準として、それぞれの積分値をもとめた。2.2~2.5ppmのピークの積分値(I_2)、2.5~2.65ppmのピークの積分値(I_3)を用いて、下記数式4により末端カルボン酸及びラクトン環量の算出を行った。ここで積分値(I_2)、(I_3)は末端カルボン酸及びラクトン環由来のピークに関するものである。また下記の式にあるEtとはエチレン含量のことである。

【0078】

【数4】

$$\text{末端カルボン酸及びラクトン環量 (モル\%)} = \frac{(Et + 100)(2I_6 + I_7)}{200I_5 + (2I_6 + I_7)/2} \times 100$$

【0079】

(1-5) 短鎖分岐量測定方法

本報告中の短鎖分岐量とは、炭素数4~6の主鎖に対して分岐している構造の末端メチル($-CH_2CH_3$)のことを言う。短鎖分岐量はH-NMR測定(DMSO溶媒、40℃と95℃で測定)とC-NMR測定(DMSO溶媒、95℃で測定)を併用し算出した(化学シフト値はH-NMRが溶媒のピーク2.5ppmを基準とし、C-NMRがTMSのピーク0ppmを基準とした)。まず全体の末端メチル量(主鎖と分岐の和)の算出を行った。図2のチャートに示すように0.7~2.0ppmのメチレン水素の積分値(I_3)を基準として、それぞれの積分値をもとめる。0.7~0.85ppmのピークの積分値(I_7)を用いて、下記の数式5を用いて、末端メチル($-CH_2CH_3$)量の算出を行った。図4のチャートに示すように8~12ppm(高磁場側(I_8)、低磁場側(I_9))、12~16ppm(高磁場側(I_{10})、低磁場側(I_{11}))のピークの積分値と上記でもとめられた末端メチル量を用いて、下記の数式6により短鎖分岐量の算出を行った。

【0080】

【数5】

$$\text{末端メチル量 (モル\%)} = \frac{4I_1I_3I_7}{3I_1I_3 + 2I_1(3I_4 + I_6) + 6I_2I_3} \times 100$$

【0081】

【数6】

$$\text{短鎖分岐量 (モル\%)} = \frac{I_8 + I_{10}}{I_8 + I_9 + I_{10} + I_{11}} \times \text{末端メチル量 (モル\%)}$$

【0082】

(2) 固有粘度

試料とする乾燥EVOHペレット0.20gを精秤し、これを含水フェノール（水／フェノール＝15／85重量％）40mLに60℃にて4時間加熱溶解させ、温度30℃にてオストワルド型粘度計にて測定し（ $t_0 = 90$ 秒）、下記の数式7により固有（極限）粘度 $[\eta]$ をもとめた。

【0083】

【数7】

$$[\eta] = \frac{(2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{1/2}}{C}$$

$\eta_{sp} = t / t_0 - 1$ (specific viscosity)、

$\eta_{rel} = t / t_0$ (relative viscosity)

C : EVOH濃度 (g/L)

- ・ t_0 : ブランク（含水フェノール）が粘度計を通過する時間
- ・ t : サンプルを溶解させた含水フェノール溶液が粘度計を通過する時間

【0084】

(3) 粘度平均重合度

数式 3 で求めたエチレン含量および数式 7 で求めた固有粘度 ($[\eta]$) を使用して、下記の数式 8 により、粘度平均重合度 (P_v) を求めた。

【0085】

【数 8】

$$\text{粘度平均重合度 } (P_v) = \frac{([\eta] / 0.0013 \times \text{EXP}(-0.13 \times E / 100))^{(1 / (0.65 - 0.059 \times (E / 100 - 0.2)))}}{1}$$

【0086】

(4) アルカリ金属塩の定量

乾燥 EVOH ペレットを凍結粉碎により粉碎した。得られた粉碎 EVOH を、呼び寸法 1 mm のふるい (標準フルイ規格 JIS Z-8801 準拠) でふるい分けした。上記のふるいを通した EVOH 粉末 10 g と 0.01 規定の塩酸水溶液 50 mL を 100 mL 共栓付き三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95℃で 10 時間攪拌、加熱抽出した。得られた抽出液 2 mL をイオン交換水 8 mL で希釈した。前記の希釈された抽出液を (株) 横河電気製イオンクロマトグラフィー IC7000 を用いて定量分析し、Na 及び K イオンの量を定量した。なお定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム水溶液及び塩化カリウム水溶液を用いて作成した検量線を使用した。こうして得られた Na 及び K イオンの量から、乾燥 EVOH 中に含まれるアルカリ金属塩の量を金属換算値で得た。

イオンクロマトグラフィー測定条件

カラム : (株) 横河電機製 ICS-C25

溶離液 : 5.0 mL の酒石酸と 1.0 mL の 2, 6-ピリジン

ジカルボン酸を含む水溶液

測定温度 : 40℃

溶離液流速 : 1 mL/min

サンプル打ち込み量 : 50 µL

【0087】

(5) ホウ素化合物 (B) の定量

試料とする乾燥EVOHチップ100gを磁性ルツボに入れ、電気炉内で灰化させた。得られた灰分を0.01規定の硝酸水溶液200mLに溶解し、原子吸光分析によって定量し、ホウ素換算の量でホウ素化合物の含有量を得た。

【0088】

(6) リン酸根(D)の定量

EVOHの試料5gを0.01規定の塩酸水溶液25mLに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液について、リン酸根の量をイオンクロマトグラフィーにて定量した。但し、カラムは(株)横河電機製ICS-A23を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。尚、定量に際しては、リン酸水溶液で作成した検量線を用いた。

【0089】

(7) 単層製膜試験

得られた乾燥EVOHペレットを(株)東洋精機製作所製20mm押出機D2020(D(mm)=20、L/D=20、圧縮比2.0、スクリー:フルフライト)を用いて単層製膜を以下の条件で行い、単層フィルムを得た。

押出温度 : C1/C2/C3/Die=175/200/220/230℃

スクリー回転数 : 40rpm
吐出量 : 1.3kg/hr
引取りロール温度 : 80℃
引取りロール速度 : 3.1m/min
フィルム厚み : 20μm

【0090】

50hr-ロングラン性

単層製膜開始か50時間後のフィルムをサンプリングし、フィルム中のゲル状ブツ(肉眼で確認できる約100μm以上のもの)を確認し、熱安定性の評価を行った。

判定 : 基準

A : ブツが確認できず、実用に優れる

- B : ブツが僅かに確認できるが、実用上問題なし
C : ブツが確認でき、実用に適さない
D : 多量のブツが確認でき、全く実用に適さない

【0091】

実施例 1

容量が 3 L の攪拌機付重合槽において、以下に示すような条件で重合を実施した。

酢酸ビニル 964 g、重合槽エチレン圧力 33 kg/cm²、メタノール 403 g を重合槽に仕込み、内温を 45℃ に保持した。

そこへ、2, 2-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.546 g を酢酸ビニル 134 g、メタノール 44 g に溶解した溶液を添加し、重合を開始した。重合開始後、1.5、3.0 時間後に、それぞれ、2, 2-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.265 g を酢酸ビニル 134 g、メタノール 44 g に溶解した溶液を添加した。さらに、重合開始後、4.5 時間後に、2, 2-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.265 g を酢酸ビニル 68.3 g、メタノール 27 g に溶解した溶液を添加し重合を行い、5.5 時間後に重合を停止した。この間、エチレン圧は 33 kg/cm² に保持し、内部温度は 45℃ に保持した。酢酸ビニルの重合率は 40% であった。該共重合反応液を追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により、未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、該共重合体の 45% のメタノール溶液を得た。該共重合体はエチレン含量 32 モル%、酢酸ビニル含量 68 モル% のエチレン-酢酸ビニル共重合体組成物 (EVAc) である。該共重合体のメタノール溶液を塔式ケン化反応器に導入し、以下のような条件でケン化反応を行った。

該共重合体のメタノール溶液濃度 20 wt %

NaOH のメタノール溶液濃度 2 mol/L

NaOH 添加量 (該共重合体中の酢酸ビニルエステル量に対して) 0.4 モル%

ケン化温度 60℃

ケン化時間

5 h r s

水酸化ナトリウムを3方から添加しながら、塔下部よりメタノール蒸気を吹込み、塔頂より副生する酢酸メチルを除去し、塔底から残存アセチル基が極力低減された改質EVOHのメタノール溶液を得た。該メタノール溶液に重量比メタノール/水 = 7/3の混合蒸気を吹込み、該溶液中の溶液組成を水/メタノール混合系に変えた後、5℃のメタノール10%水溶液中にストランド析出させ、切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。十分に水洗した後、ホウ酸、リン酸、稀薄酢酸水に浸漬処理して65℃～110℃で乾燥してEVOHペレットを得た。該EVOHの一次構造量を表1, 2に示す。該EVOHのロングラン試験の結果も合わせて表1, 2に示す。

【0092】

比較例1

重合温度を60℃にした以外は、実施例1の製造方法に準じてエチレンービニルアルコール共重合体を得た。添加剤分析結果、一次構造量、ロングラン性試験の結果を表1, 2に示した。

【0093】

実施例2

重合槽エチレン圧力を39kg/cm²にした以外は実施例1に準じた条件で重合を行い、エチレン含量38モル%、酢酸ビニル含量62モル%のエチレンー酢酸ビニル共重合体組成物(EVAc)を得た。その後のケン化反応は実施例1と同様の条件で行い、EVOHを得た。該EVOHの一次構造量を表3, 4に示す。該EVOHのロングラン試験の結果も合わせて表3, 4に示す。

【0094】

【表1】

	重合温度 (℃)	重合率(%)	エチレン含 量 (モル%)	粘度平均重 合度	ホウ酸量 (ppm)	カリウム量 (ppm)	リン酸根 (ppm)
実施例1	45	40	32	800	1000	140	20
比較例1	60	50	32	800	1000	140	20

【0095】

【表 2】

	残存アセチル基 (モル%)	末端カルボン酸 (IV) + ラクトン環 (V) 合計量 (モル%)	1,2-グリコ ール量 (モ ル%)	短鎖分岐量 (モル%)	ロングラン 性評価
実施例 1	0.01	0.16	0.64	0.14	A
比較例 1	0.01	0.16	0.71	0.14	C

【0096】

【表 3】

	重合温度 (℃)	重合率(%)	エチレン含 量 (モル%)	粘度平均重 合度	ホウ酸量 (ppm)	カリウム (ppm)	リン酸根 (ppm)
実施例 2	45	33	38	800	1000	140	20
比較例 2	60	50	38	800	1000	140	20

【0097】

【表 4】

	残存アセチル基 (モル%)	末端カルボン酸 (IV) + ラクトン環 (V) 合計量 (モル%)	1,2-グリコ ール量 (モ ル%)	短鎖分岐量 (モル%)	ロングラン 性評価
実施例 2	0.01	0.15	0.49	0.14	A
比較例 2	0.01	0.15	0.64	0.14	C

【0098】

【発明の効果】

本発明によると、残存アセチル基量と 1, 2-グリコール量を特定の値の範囲にすることで、ロングラン性の優れた熱安定性の改良したエチレンービニルアルコール共重合体組成物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

典型的な EVOH の H-NHR 測定 の チャート である

【図 2】

典型的な EVOH の H-NHR 測定 の チャート である

【図 3】

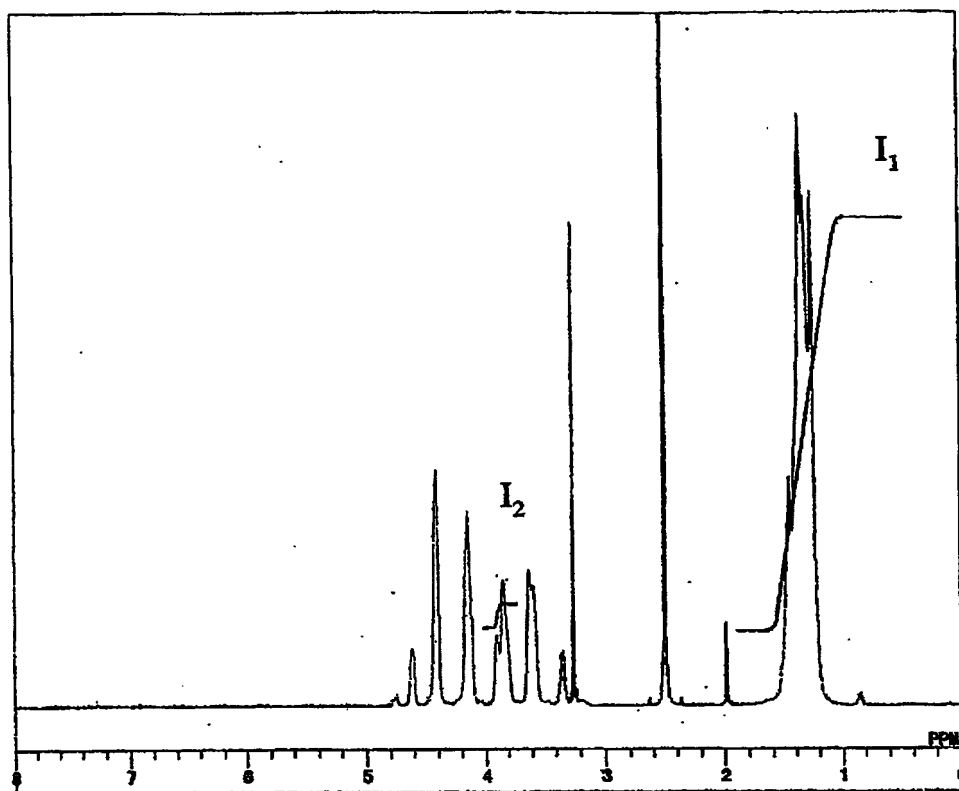
典型的な EVOH の H-NHR 測定 の チャート である

【図 4】

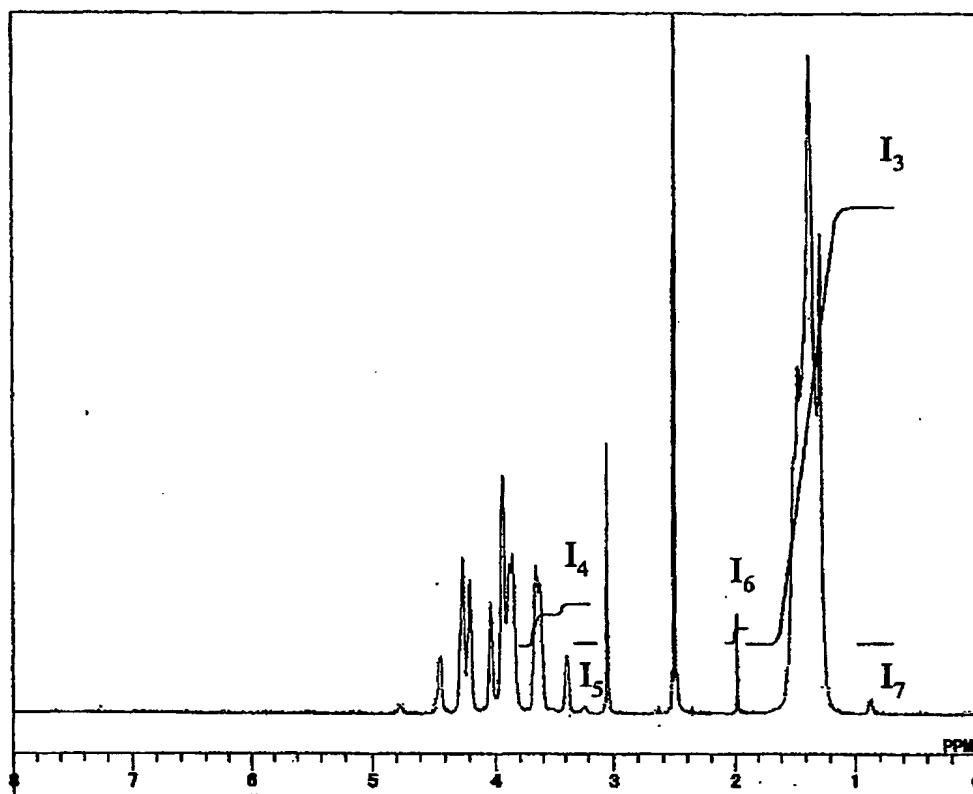
典型的な EVOH の C-NHR 測定 の チャート である

【書類名】 図面

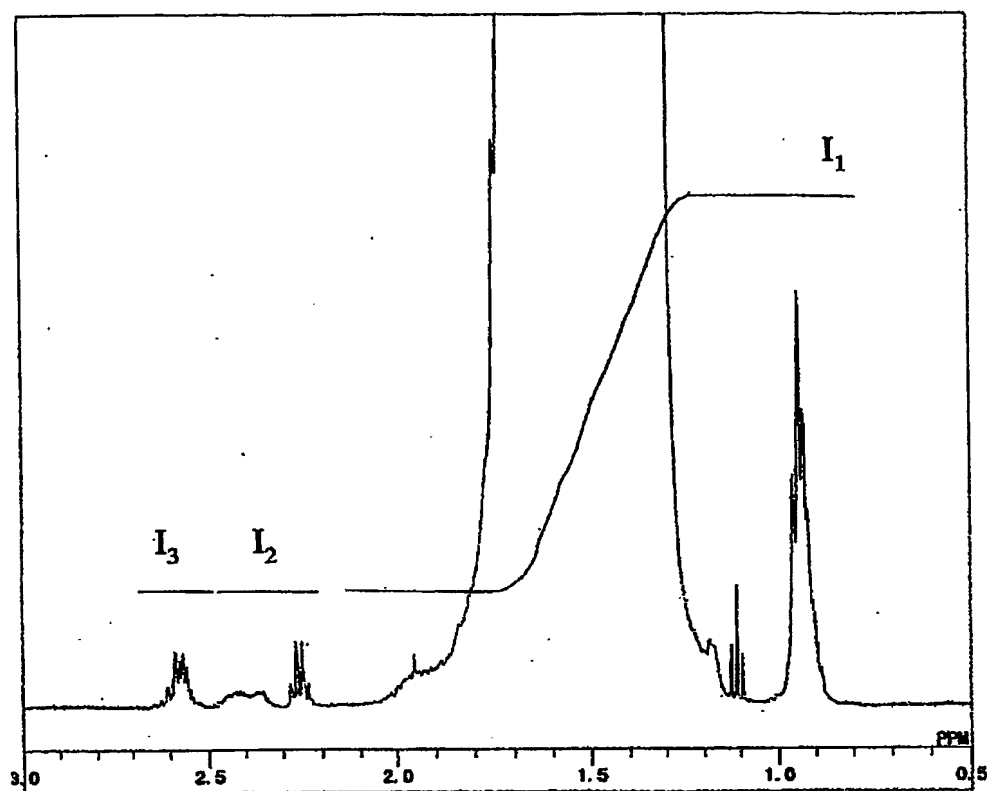
【図 1】



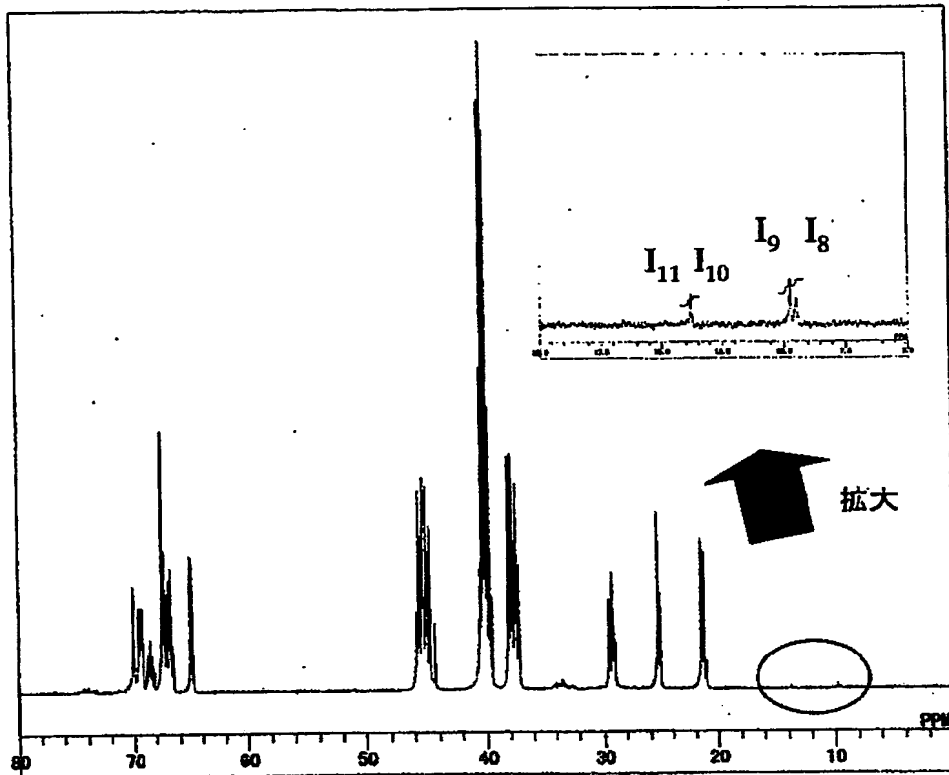
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱安定性を抜本的に改良し、熱処理・成形加工の際にフィッシュアイやブツが生じない、熔融成形時のロングラン性に優れたエチレンービニルアルコール系共重合体

【解決手段】 エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の繰り返し単位を有するエチレンービニルアルコール系共重合体において、ビニルアルコール単位 (II) およびビニルエステル単位 (III) の合計単位数 (II+III) に対する、ビニルエステル単位数 (III) の比率 ($II / (II+III)$) で表される残存アセチル基量が、 0.20 モル% 以下であり、且つ、 $1, 2$ -グライコール量 (A) が、 $A < 1.28 - 0.0189 \times E$ (E は、エチレン単位 (I)、ビニルアルコール単位 (II)、およびビニルエステル単位 (III) の合計量 (I+II+III) に対する、エチレン単位 (I) の比率 ($I / (I+II+III)$) で表されるエチレン含量) の関係を満たすエチレンービニルアルコール共重合体。

【選択図】 化1

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 8 1 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ